

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-059213

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C01B 13/11

(21)Application number : 06-210660

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 11.08.1994

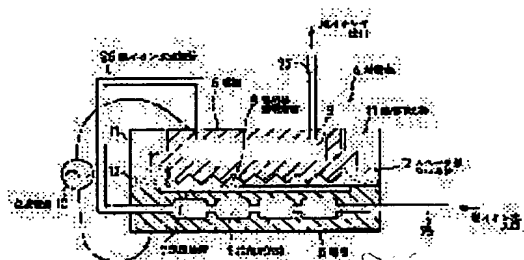
(72)Inventor : SHINJO RYOICHI  
KAMIYA ICHIRO  
HARADA MINORU  
NISHIOKA YUKIKO

## (54) OZONIZER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an ozonizer capable of efficiently generating an ozone gas having a high concentration and a high cleaning degree.

**CONSTITUTION:** In this ozonizer of a discharge method for impressing an electric voltage 10 between electrodes 5 and 6 sandwiching a dielectric material 7 and generating ozone, both the electrodes 5 and 6 are equipped with flow channels 9 for a cooling liquid and a coupling pipe 26 for connecting the flow channels 9. Both the electrodes 5 and 6 are cooled by circulating common deionized water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59213

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 13/11

識別記号

M

L

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-210660

(22) 出願日 平成6年(1994)8月11日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 新庄 良一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72) 発明者 神谷 一郎

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72) 発明者 原田 稔

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(74) 代理人 弁理士 渡邊 勇 (外1名)

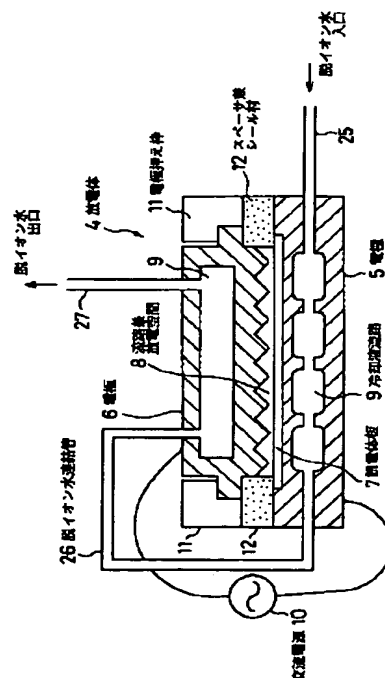
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オゾン発生装置

(57) 【要約】

【目的】 高濃度で且つ高纯净度のオゾンガスを効率よく発生することのできるオゾン発生装置を提供する。

【構成】 誘電体7を挟む電極5、6間に電圧10を印加してオゾンが発生させる放電方式のオゾン発生装置において、前記電極5、6の双方に冷却液流路9と、該流路を連結する連結管26とを設け、前記双方の電極を同一の脱イオン水で循環冷却した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンが発生させる放電方式のオゾン発生装置において、前記電極の双方に冷却液流路と、該流路を連結する連結管とを設け、前記双方の電極を同一の脱イオン水で循環冷却したことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項2】 前記オゾン発生装置は、前記脱イオン水の循環冷却経路に電導度計を備え、前記脱イオン水の電導度が所定の値を超えた場合に前記オゾン発生装置の放電を停止する保護回路を更に備えたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項3】 誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンが発生させる放電方式のオゾン発生装置において、原料ガスとして、純度99.99%以上の高純度酸素ガスに、純度99.99%以上の高純度窒素ガスを0.7から0.8vol%の範囲で添加した混合ガスを用いたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項4】 誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンが発生させる放電方式のオゾン発生装置において、一方の電極は平板状の誘電体板を備え、他方の電極は突起を備え、該突起の先端は前記誘電体板に接するか又は極めて接近して配置され、前記突起と誘電体板間に形成される空間が原料ガスおよび生成したオゾンガスの流路および放電空間となることを特徴とする請求項1乃至3記載のオゾン発生装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオゾン発生装置に係り、特に誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンが発生する放電式のオゾン発生装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、オゾンガスはクリーンであること、強力な殺菌作用を有すること、又強力な酸化作用を有することなどから、殺菌、浄化の分野だけでなく半導体産業における超微細加工の分野にも利用範囲を広げている。

【0003】放電方式のオゾン発生装置としては、その基本的な構造として図5乃至図9に示すものが実用化或いは提案されている。これらの各構造において、符号13は高压電極、符号14はアース電極、符号15は誘電体、符号17は高压交流電源である。符号16は放電空間であり、誘電体15を挟む高压電極13とアース電極14間に高压交流電源17より電圧を印加することにより放電が発生して、放電空間16に原料ガスである酸素( $O_2$ )ガスを流すと、オゾン( $O_3$ )ガスが生成する。

【0004】図5に示すオゾン発生装置は、二重の円筒状の電極13、14間にガラス管よりなる誘電体15を挟む構造としたものである。図6に示すオゾン発生装置は、平行平板状の電極13、14間に、誘電体15をそ

の片側の電極14に接触して配置したものである。図7に示すオゾン発生装置では、平行平板状の電極13、14の双方の電極の内側に誘電体15を接触して配置したものである。図8に示すオゾン発生装置は、放電密度をあげるために電極13に鋸歯状突起を設けたものである。又、図9に示すオゾン発生装置は沿面放電を利用したもので、放電は高压電極13の両端と誘電体15の上面との間に沿った放電空間16で行われる。尚、いずれの形式のオゾン発生装置においても、高压電極とアース電極とを逆に接続しても使用可能であることはいうまでもない。

【0005】尚、実公昭58-24896号公報、特公平6-21010号公報には、従来のオゾン発生装置及び方法が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、特に半導体産業では、オゾンガスの有する強力な酸化作用、分解作用、反応促進作用とそのクリーンさに着目し、急速にその利用範囲が広まっており、特に高濃度、高純度のオゾンガスを安定して発生できる装置が要求されている。

【0007】ところで、放電方式のオゾン発生装置では、その放電電力の90%以上が放電部分での発熱として消費される。又、オゾンの分解は発熱反応なので、放電部分を効率よく冷却し、除熱することがオゾン濃度の上昇、即ち、オゾンの発生効率の改善のためには不可欠である。

【0008】しかしながら、オゾン発生装置では、放電空間の片側の電極のみを市水で水冷し、他方の電極を風冷としている場合が多い。このため、冷却効果が低く、高濃度のオゾンガスを効率よく発生することが難しいという問題点があった。又、市水で双方の電極を循環水冷しても、市水は導電率が比較的高いため、電流が冷却水中を流れてしまい、双方の電極間で正常な放電が維持できないという問題を生じる。

【0009】又、半導体製造プロセスで使用するオゾンガスは、極限に近い純度が要求される。このため、放電方式のオゾン発生装置の原料ガスである酸素ガスも純度99.99%以上の高純度酸素ガスの使用が望ましい。しかしながら、単にこのような高純度酸素ガスを用いると、放電によるオゾンガスの生成中に経時的なオゾン濃度の低下が生じ、高濃度のオゾンガスを安定して生成することが難しいという問題がある。このオゾンガスの濃度低下現象は、純度99.5%程度の比較的純度の低い工業用酸素ガスでは現れず、高純度酸素ガスに特有の現象である。尚、放電方式のオゾン発生装置には前述のように種々の形式があるが、この高純度酸素ガスを原料として用いることによるオゾン濃度の低下現象は、程度の差はあっても全ての構造の装置に共通して現れる現象である。

【0010】本発明は上述の事情に鑑みなされたもので

3

あり、高濃度で且つ高純度のオゾンガスを効率よく発生することのできるオゾン発生装置を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様のオゾン発生装置は、誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンを発生させる放電方式のオゾン発生装置において、前記電極の双方に冷却液流路と、該流路を連結する連結管とを設け、前記双方の電極を同一の脱イオン水で循環冷却したことを特徴とする。

【0012】本発明の第2の態様のオゾン発生装置は、誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンを発生させる放電方式のオゾン発生装置において、原料ガスとして、純度99.99%以上の高純度酸素ガスに、純度99.99%以上の高純度窒素ガスを0.7から0.8vol%の範囲で添加した混合ガスを用いたことを特徴とする。

#### 【0013】

【作用】本発明の第1の態様によれば、電極の双方に冷却液循環経路を設けて、双方の電極を同一の脱イオン水で冷却することから、効率的にかつ簡単な循環経路で双方の電極を冷却することができる。又、脱イオン水は、導電率が極めて低いので、双方の電極間に生じるリーク電流は極めて僅かなものである。このため、従来の市水による冷却と異なり、双方の電極間の放電が乱されるという問題を生じない。

【0014】本発明の第2の態様によれば、高純度酸素ガスに、高純度窒素ガスを0.7から0.8vol%の範囲で添加した混合ガスを用いることにより、高純度で且つ高濃度のオゾンガスを経時変化を生じることなく安定して生成することができる。

#### 【0015】

【実施例】以下、本発明の一実施例について図1乃至図4を参照しながら説明する。

【0016】図1は、本発明のオゾン発生装置の全体構成図である。図1においてオゾン発生装置2は、誘電体を挟む電極間に電圧を印加してオゾンを発生する放電方式のオゾン発生装置である。原料ガスボンベ1から原料ガスはオゾン発生装置2に供給され、その内部配管を通じてオゾン発生装置内の放電空間へ導かれ、そこで原料ガス中の酸素分子の一部がオゾンとなり、オゾンガスが生成する。

【0017】一方、放電電極の冷却媒体は、冷却媒体供給装置3から供給される。本実施例においては、冷却媒体として脱イオン水が用いられている。そして、供給装置3には冷凍機23が内蔵されており、常に一定温度の脱イオン水をオゾン発生装置2の電極部分に供給することができる。又、イオン交換樹脂22が内蔵されていて、放電電極へ供給する脱イオン水の電導度を常時一定値以下の低電導度に保つことができる。又、この冷却媒

4

体供給装置3は、冷却媒体の電導度を測定する電導度計20を備える。電導度計の出力は、制御回路21に出力され、制御回路では電導度が一定値以上に上昇した場合には、オゾン発生装置の放電を停止する保護回路を備えている。

【0018】図2は、オゾン発生装置の要部を示す断面図である。高圧電極5には、平板状の誘電体板7が接触しており、誘電体板7を挟むようにアース側電極6が配置されている。高圧電極5とアース側電極6の間はスペーサ兼シール材12により電氣的に絶縁されるとともに外部空間からシールされている。電極押え枠11は、アース側電極6をスペーサ兼シール材12に固定するためのものである。アース側電極6の誘電体板7側は、鋸歯状の突起を備え、その突起の先端は誘電体板7に接するか、又は極めて接近して配置されている。そして、アース側電極6の突起と誘電体板7間に形成される空間8が原料ガスおよび生成したオゾンガスの流路および放電空間となる。この流路および放電空間8は、紙面に対して垂直方向に延在している。アース側電極6と高圧電極5間は交流電源10に接続され、高電圧が印加され、放電空間8で放電が発生し、酸素ガスの一部がオゾンガスに変化する。係る構造によれば、突起の先端部近傍で電界強度が高くなるため、効率的にオゾンガスを生成できる。尚、突起の断面形状としては、正弦波状の波形、又は台形状としてもよい。

【0019】本実施例においては、アース側電極6及び高圧電極5はそれぞれ冷却液流路9を有し、脱イオン水が循環冷却するようになっている。アース側電極6の冷却液流路9と高圧電極5の冷却液流路9とは脱イオン水連結管26により接続されており、脱イオン水入口管25から高圧電極5内に流入した冷却液は、脱イオン水連結管26を通り、更にアース側電極6内の冷却液流路9を通り、脱イオン水出口管27より冷却媒体供給装置3に戻るようになっている。

【0020】電極5と電極6の間には交流電源10により高電圧が印加されているが、電導度の極めて低い脱イオン水を使用しているため、双方の電極間が脱イオン水の連結管を通して流れる電流はほとんどなく、従って放電空間8におけるオゾン生成のための放電状態にはなんら影響を及ぼすものではない。尚、電導度の低いという観点から冷却媒体として絶縁油を使用することが考えられる。しかしながら、絶縁油は熱伝導率が低く、除去熱量は脱イオン水に比較して大幅に小さいため、その冷却効果は十分ではない。このため、あえて絶縁油を使用すると、同様な冷却能力を得るためには、放電電極側及び冷凍機側において除熱に要する伝熱面積を大幅に大きくする必要があり、装置が大型化する欠点を生じる。

【0021】又、脱イオン水の電導度は電導度計により常に監視されており、長期運転に伴うイオン交換樹脂の劣化等により電導度が上昇した場合には、制御回路の指

5

令によりオゾン発生装置の運転を停止し、トラブルを未然に防止することができる。電導度が低く保たれ、電気絶縁性が確実に確保できる脱イオン水供給装置から供給される脱イオン水を、高压電極5の冷却に最初に接続することが脱イオン水を經由してアース側へ流れる電流を極少におさえる観点から望ましい。

【0022】尚、脱イオン水連結管26及び入口管25、出口管27は、当然電氣的絶縁性に優れた絶縁材料からできている。本実施例においては、絶縁性に優れ、配管の容易さ、簡便性を有する柔軟性に富み、金属イオンの溶出のない有機性樹脂材料の耐压チューブを用いている。

【0023】上述のような脱イオン水の冷却循環により片側電極を空冷した場合に比較して、大幅な冷却効果の向上が安全かつ確実に達成でき、従来の放電方式のオゾン発生装置では不可能であった $280\text{ g/Nm}^3$ という超高濃度のオゾンガスを安定して発生することができた。尚、この際の脱イオン水の水温は $20^\circ\text{C}$ であり、流量は $5\text{ l/min}$ であり、原料ガス流量は $0.5\text{ Nl/min}$ 、原料ガスは $0.8\text{ vol \% N}_2$  ガス添加、室温 $23^\circ\text{C}$ であった。

【0024】次に、本発明の第2の態様の実施例について説明する。放電方式のオゾン発生装置において、原料ガスとして純度 $99.99\%$ 以上の高純度ガスを単に使用すると、その理由は明らかではないが、図3に示すようにオゾン濃度が経時的に低下し、安定して高濃度オゾンを発生することができない。これに対して、純度 $99.99\%$ 以上の高純度酸素に、純度 $99.99\%$ 以上の高純度窒素ガスを $0.7$ から $0.8\text{ vol \%}$ の割合で混合したガスを原料ガスとして使用すると、図3にみられるような経時的なオゾン濃度の低下という問題がなくなり、当初の高濃度を長期間に渡って維持することができる。この場合の2種類のガスの混合手段としては、あらかじめ混合したガスをボンベに充填したものを使用して、又、図1に示すようにボンベ1及びボンベ1Aからの2種のガスをオゾン発生装置に供給する直前で混合してもよい。

【0025】尚、上述の本発明は、図2に示すオゾン発生装置を用いて、比較的純度の低い $99.5\%$ の工業用酸素ガスを原料としてオゾンを生じたところ、 $2\text{ Nl/min}$ の流量でオゾンガス濃度 $200\text{ mg/Nl}$ 以上の超高濃度オゾンガスが得られたという実験結果から導き出されている。当然のことながら、純度の低い工業用酸素ガスを原料として生成したオゾンガスは、半導体製品の加工に使用することはできない。そこで、原料ガスとして $99.99\%$ 以上の高純度酸素ガスに各種濃度の窒素ガスを添加する実験を試みたところ、或る混合比で $200\text{ mg/Nl}$ 以上の超高濃度オゾンガスを安定して発生できることが判明した。図4は、窒素ガス混合比に対するオゾン発生濃度を示す。混合比としては、図4に示

6

すように $0.7\sim 0.8\%$ とするのが適切であり、これより窒素ガスの混合比が多くても少なくてもその効果は十分ではない。

【0026】なお、以上の実施例は図2に示す構造のオゾン発生装置を用いてオゾンガスを生成する例について説明したが、本発明のオゾン発生装置の構造は図2に示す構造に限られるものではなく、図5乃至図9に示すオゾン発生装置においても同様な効果が得られることは言うまでもない。又、冷却媒体として脱イオン水を用いる例について説明したが、純水、超純水等は脱イオン水の概念に含まれることは勿論のことである。このように、本発明の趣旨を損なうことなく種々の変形実施例が可能である。尚、各図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

【0027】

【発明の効果】以上に説明したように本発明の第一の態様によれば、脱イオン水を放電電極間に循環冷却することにより、脱イオン水の有する高度の電気絶縁性と、除熱能力により、高電圧の印加による放電状態を損なうことなく、効率的な放電電極の除熱を行うことができる。従って、高濃度のオゾンガスの生成を効率的かつ安定的に行うことができる。

【0028】又、本発明の第二の態様によれば、高純度の酸素ガスに高純度の窒素ガスを微量添加することにより、高効率のオゾン生成を経時的な変化を生じることなく行うことができ、かつ生成されたオゾンガスは高純度のものとなる。したがって、半導体プロセス等に使用するのに好適な高純度、高濃度のオゾンガスを効率的かつ安定的に生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】オゾンガス発生装置の概要を示す説明図。

【図2】オゾンガス発生装置の要部を示す断面図。

【図3】オゾンガス発生濃度の時間的な経過を示すグラフ。

【図4】高純度酸素ガスに高純度窒素ガスを混合した実験結果を示すグラフ。

【図5】従来のオゾン発生装置の要部を示す説明図。

【図6】従来のオゾン発生装置の要部を示す説明図。

【図7】従来のオゾン発生装置の要部を示す説明図。

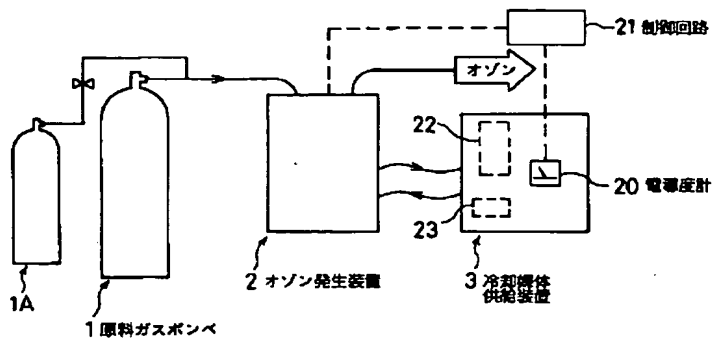
【図8】従来のオゾン発生装置の要部を示す説明図。

【図9】従来のオゾン発生装置の要部を示す説明図。

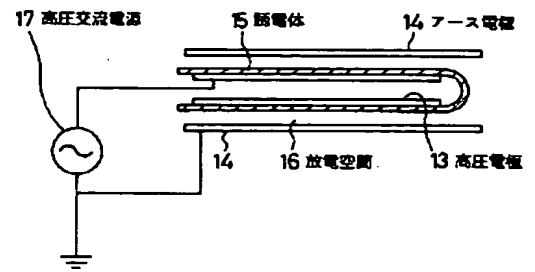
【符号の説明】

- 1 原料ガスボンベ
- 2 オゾン発生装置
- 3 冷却媒体供給装置
- 5, 6 電極
- 7 誘電体板
- 8 流路兼放電空間
- 9 冷却液流路
- 10 交流電源

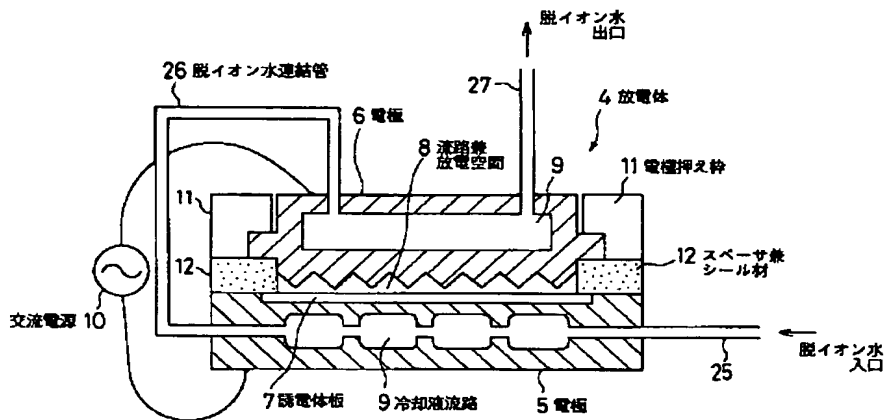
【図1】



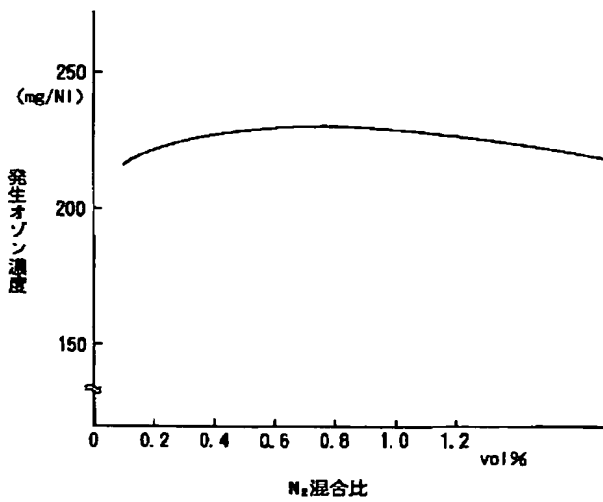
【図5】



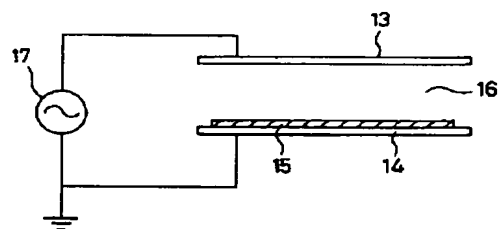
【図2】



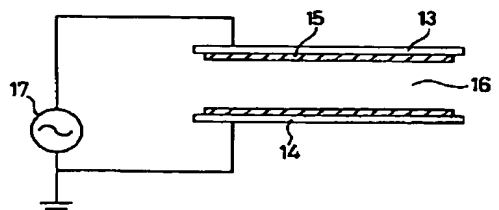
【図4】



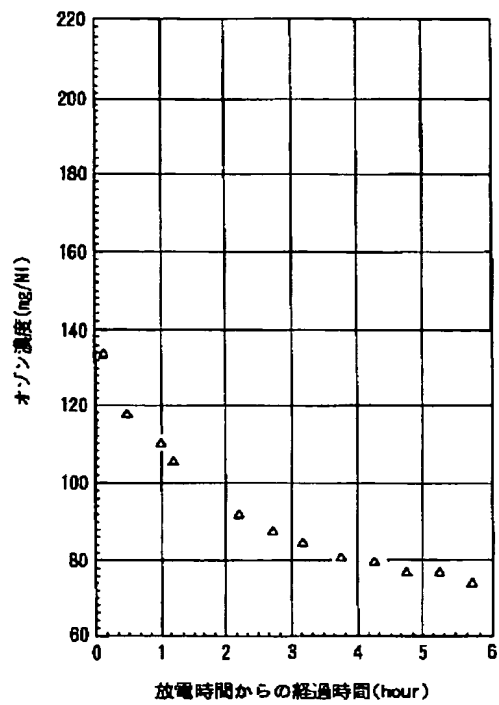
【図6】



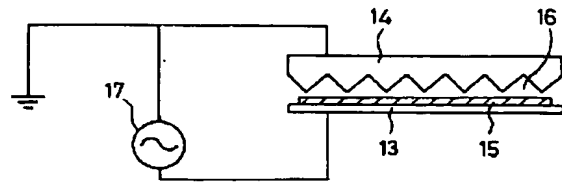
【図7】



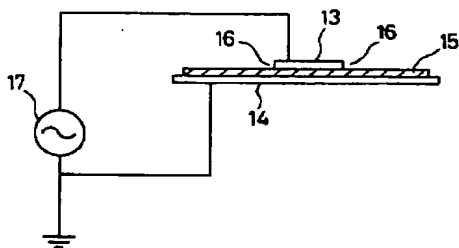
【図3】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 西岡 由紀子  
 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
 荏原製作所内